

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-028518

(43)Date of publication of application : 08.02.1986

(51)Int.Cl.

C08G 18/42
C09D 3/72

(21)Application number : 59-149568

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1984

(72)Inventor : SAKA KAZUKI
OYABU NORIO

(54) PRODUCTION OF PREPOLYMER FOR DUCTILE POLYURETHANE COATING

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a prepolymer for a two-component polyurethane coating exhibiting an extremely high elongation, by reacting a specified diisocyanate with a specified polyol and removing unreacted diisocyanate.

CONSTITUTION: An aliphatic or alicyclic diisocyanate is reacted with polycaprolactonediol and/or polycaprolactonetriol of a number-average MW of 500W1,500 at an NCO to OH equivalent ratio of 5W40. Unreacted diisocyanate is removed to obtain the titled prepolymer. A coating composition comprising this prepolymer and a conventional metal-finishing polyurethane base or an acrylpolyol of a relatively high Tg can give a ductile film excellent in low-temperature flexibility, water resistance and weather resistance though it is of a two-component paint system which contains no particular third component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-28518

⑬ Int. Cl.⁴

C 08 G 18/42
C 09 D 3/72

識別記号

CHQ

庁内整理番号

7018-4J
6516-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月8日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 伸展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマーの製造方法

⑯ 特 願 昭59-149568

⑰ 出 願 昭59(1984)7月20日

⑱ 発 明 者 坂 和 樹 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 大 藪 則 雄 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

伸展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマーの製造方法。

2. 特許請求の範囲

脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートと数平均分子量 500~1500のポリカプロラクトンジオール及び/またはトリオールとを、NCO/OH当量比 5~40で反応させ、しかるのち未反応の脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートを除去することを特徴とする伸展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、伸展性を有する2液型ポリウレタン塗料用の硬化剤の製造方法に関する。更に詳しくは、バンパーなどの自動車の樹脂製品、自動車以外の樹脂製品や建築外装材等に使用される伸展性を有する2液型ポリウレタン塗料用の硬化剤の製

造方法に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする問題点)

近年、自動車のバンパーに代表されるように、安全性の向上、軽量化、衝撃吸収能などの目的から各種の樹脂製品が鋼材にかわり自動車部品として採用されている。しかしながら一般に樹脂製品は屋外暴露による老化、すなわち経時的変色や性能低下が避られない。従って老化防止及び美観性からも塗装が要求される。この場合、塗料に要求される性能としては、自動車が使用されるあらゆる環境に耐えるものが必要である。すなわち被塗物であるプラスチックの可とう性、衝撃復元力、剛性を維持しつつ、-30℃に及び低温下における良好な、可とう性、耐衝撃性、密着性等の諸物性及び優れた耐候性が要求される。また建築外装材用途についても厳しい気象条件にさらされるので同様な物性が要求される。

こうした要求物性に応えるものとしては、例えば特公昭48-32568に提出されている末端OH基を有するポリウレタン樹脂をアミノプラスト樹脂で架

橋させる焼付型ポリウレタン塗料が知られている。しかしながら、この1液型ポリウレタン塗料は焼付温度が高く、また低温たわみ性が乏しい欠点がある。この場合に酸触媒を加える事で硬化温度を下げる試みもなされているが、触媒添加でも110～120℃の温度で30分以上の焼付が必要であり、また一方で塗料の貯蔵安定性が悪くなり、ゲル化等の好ましくない現象が起こりやすい問題がある。

さらに、特開昭58-32662には自動車の外装鋼板の補修に用いられる2液型ポリウレタン塗料に対して軟質成分としてOH基を有するポリカプロラクトンポリオールを加え塗膜に弾性を付与する方法が開示されている。この方法は自動車外板(鋼板)と、樹脂製部品(樹脂製バンパー)の補修を同時に行う際に外板用塗料と、樹脂製部品用塗料を別々に準備する必要はなく、自動車外板用の主剤/硬化剤の塗料系に第3成分を所定量追加配分するだけでよいという簡便さはある。しかしながら、この場合においても適正なNCO/OH当量比を維持するためには、主剤/硬化剤の比を第3成分毎加重

に応じて変更しなければならないことや、配合ミスがあった場合塗膜物性への影響が大きいため、主剤/硬化剤/添加剤、3成分の配合比を厳密に管理しなければならない等の作業面での問題がある。

また、自動車の外板(鋼材)の補修に用いられる塗膜は硬さが要求されており、主剤には比較的高いガラス転移点(T_g 点)の高いアクリル樹脂が用いられている。更に硬化剤には、例えばヘキサメチレンジイソシアネートから得られるビュレットアダクト、トリメチロールプロパンアダクト、イソシアヌレート体などがあり、市販されているものとして、デュラネート24A-90CX(旭化成工業㈱、商品名)コロネートHL、コロネートEH(いずれも日本ポリウレタン㈱商品名)などがある。これらの硬化剤はNCO含有量が高く同一分子内のNCO間の距離の短いポリイソシアネートである。このため第3成分として軟化剤を添加しても架橋構造の中に剛直な部分が残る、全体として弾性を増そうとすると、多量の軟質成分を加えねばならず、硬

さや強度が不十分であって耐候性に劣った塗膜しか得られないという問題が起こる。さらに軟質成分に含まれる水などの不純物の塗膜への影響が大きく、塗膜性能低下を生じ易い。

(目的)

本発明者らの目的は、特定のポリオールと組合せたイソシアネートプレポリマーを開発することにより、従来から用いられている金属用ポリウレタン塗料の主剤あるいは、それに類する比較的 T_g 点の高いアクリルポリオールよりなる主剤をそのまま用い、第3成分を特に添加しない2成分系塗料配合で、伸展性を有し、かつ低温での可とう性、耐水性、耐候性に優れた塗料組成物を得ることである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の問題点を解決するために研究を重ねた結果、特定の分子量のポリカプロラクトンポリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアネートよりなるプレポリマーを開発することにより上記問題を克服し得ることを見出し本発明を

完成するに致った。

すなわち本発明は、脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートと数平均分子量500～1500のポリカプロラクトンジオール及び/又はトリオールとをNCO/OH当量比5～40で反応させ、しかるのち未反応の脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートを除去する事を特徴とする伸展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマーの製造方法に関する。該プレポリマーと従来から用いられている金属用ポリウレタン用主剤あるいは比較的 T_g 点の高いアクリルポリオールよりなる塗料組成物は、第3成分を特に添加しない2成分系塗料配合で、伸展性を有し、かつ低温での可とう性、耐水性、耐候性に優れた塗膜を得ることができる。

本発明における脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートとしては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リ

ジソシアネート、イソホロジソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアネートシクロヘキサン等を挙げることができる。

また、本発明でプレポリマーの原料として用いることができるポリオールは特定の数平均分子量をもつポリカプロラクトンポリオールである。

両末端に水酸基を有する長鎖のポリオールとしては、従来ポリエステル系ポリオール及びポリエーテル系ポリオールとが主として使用されている。ポリエステル系ポリオールにはエチレングリコール、1,4-ブチレングリコール又は1,6-ヘキサングリコール等とアジピン酸から合成されるポリエステルポリオールが一般に使用されている。ポリエステルポリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアネートから合成したプレポリマー（硬化剤）とアクリルポリオール（主剤）から塗膜を形成しても、耐水性、耐候性に欠点を有する。またポリエーテル系ポリオールとしてはエチレンオキシドやプロピレンオキシドの重合体あるいは共重合

体、さらにテトラヒドロフランの重合体であるポリテトラメチレングリコールが使用される。ポリエーテル系ポリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアネートから合成したプレポリマーを硬化剤として塗膜を形成しても、エーテル結合のため酸化劣化しやすく、耐候性、耐熱性が悪いという欠点がある。さらにその他のポリオールとして、ポリブタジエン系ポリオール、ひまし油系ポリオール等があるが、これらのポリオールと脂肪族または脂環族ジイソシアネートから合成したプレポリマーは、アクリルポリオールとの相溶性が悪く、また耐候性にも欠点を有する。

一方、本発明に使用するポリカプロラクトンポリオールは、耐水性にすぐれるのみならず、ポリエーテル系ポリオールでは得られない耐候性、耐熱性に極めてすぐれているという特徴を有する。しかしながら、数平均分子量で500~1500という特定の分子量範囲のポリカプロラクトンポリオールを使用しなければ本発明の目的は達成されない。すなわち、数平均分子量が500以下のポリカプロ

ラクトンポリオールを用いてプレポリマー化したものを硬化剤として使用した、アクリルポリオールとの塗膜は、伸張性が十分でない。また数平均分子量1500以上のポリカプロラクトンポリオールを用いてプレポリマー化した場合は、得られたプレポリマーは固体ないしはワックス状であり、NCO含有量も低く、塗料溶剤への溶解性が悪く実用性に劣る。

また、アクリルポリオールとの相溶性が低下して塗膜の透明性平滑性が悪くなり易い傾向がある。

本発明における数平均分子量とはポリカプロラクトンの水酸基価を測定し、次式により求めた値である。

$$\text{数平均分子量} = \frac{56.11 \times N \times 1000}{\text{水酸基価}}$$

水酸基価：JIS K-1557の6.4に準じて測定した値

N：開始剤である多価アルコールの価数
本発明に用いるポリカプロラクトンポリオールは、ε-カプロラクトンを2価あるいは3価のアルコールを開始剤として、触媒の存在下に開環重合し

て得ることができる。開始剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の2価アルコールとトリメチロールプロパン、グリセリン等の3価アルコールが用いられる。低粘度のプレポリマーを得るという面からは分岐を有する多価アルコールが好ましい。触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、塩化第1スズ臭化第1スズ等のスズ系化合物が用いられる。ε-カプロラクトンの開環重合はN₂ガス雰囲気下で、ε-カプロラクトン、上記の開始剤を所望の分子量になるようにモル比を設定し、更にε-カプロラクトンに対して触媒を0.1~100ppm添加し、150~200℃の温度で4~10時間反応させることによって得られる。カプロラクトンポリオールとして市販されているものには、ブラクセル305、ブラクセル308、ブラクセル312AL、ブラクセル205、ブラクセル212AL

(いずれもダイセル化学工業㈱、商品名)等がある。

ポリカプロラクトンポリオールと脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートの反応は下記の如くにして行われる。

反応温度は、常温20℃～200℃の範囲、好ましくは80℃～140℃の範囲で行われる。反応温度が低い場合は反応の完結に時間がかかりすぎ、逆に200℃を超える反応条件では望ましくない副反応が起こってプレポリマー粘度が上昇したり、生成するポリマーに著しい着色が生じたりして実用的でない。反応の際には、無溶媒でも良いし、イソシアネート基に不活性な任意の溶媒を用いても良い。また必要であればイソシアネート基と水酸基の反応促進のための触媒を用いても良い。

反応に際して、ジイソシアネートとポリカプロラクトンポリオールの当量比は重要でNCO/OH当量比で5～40を選ぶ必要がある。この当量比が5より小さい場合はジイソシアネートとポリカプロラクトンポリオール間に逐次付加重合が起こり、高

分子体が生成するためプレポリマーの粘度が上昇し好ましくない。さらにNCO/OH当量比が5より小さい条件で反応したプレポリマーは、主剤であるアクリルポリオールとの相溶性が良くない傾向を有するのみならず塗膜の伸展性にも好ましくない影響を与える。またNCO/OH当量比が40より大きいと生産性が悪くなるため好ましくない。

反応が終了したならば反応混合物中の未反応のジイソシアネートを例えば薄膜蒸発装置もしくは溶剤抽出等を用いて回収する。この未反応のジイソシアネートの回収はできるだけ完全に行い、プレポリマー中に含まれるジイソシアネートの量はプレポリマーに対して0.7重量%以下にすることが望ましい。これ以上のジイソシアネートモノマーを含有した場合は、プレポリマー中に含まれるジイソシアネートモノマーの蒸気起因する毒性、刺激性等が問題となるからである。

本発明のプレポリマーと金属用ポリウレタン塗料の主剤、好ましくはアクリルポリオールよりなる塗膜は、伸展性を有し、かつ低温での可とう性、

耐水性、耐候性に優れる。アクリルポリオールとしては、従来、ポリイソシアネート硬化型アクリルウレタン塗料に用いられていたものをそのまま転用することができる。

すなわち、加熱装置、攪拌機、モノマー注入装置などを備えたアクリル重合体製造装置を用いて、適当な溶媒の存在下に溶媒重合法で製造される。

上記アクリルポリオールの製造に用いられる不飽和単量体の代表例を示せば次のとおりである。

1. 水酸基含有アクリル系モノマー：2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなど。

2. ラジカル重合性不飽和モノマー

(a) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、

メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₂～₁₀アルキル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸のアルコキシアルキルエステル；グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートとC₂～₁₀モノカルボン酸化合物（例えば酢酸、プロピオン酸、オイレン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、p-トールエン安息香酸等）との付加物、カージュラB-10とアクリル酸等の不飽和酸との付加物など。

(b) ビニル芳香族化合物；例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン、ビニルピリジンなど。

(c) α , 1-エチレン性不飽和カルボン酸；
例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸など、

(d) グリシジル基含有ビュル系単量体；例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなど、

(e) アクリル酸又はメタクリル酸のアミド；
例えば、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなど、

(f) アルコキシシラン基を有するエチレン性不飽和モノマー；例えば、1-メタクリロキシトリメトキシシランなど、

(g) その他；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、

これらのラジカル重合性不飽和単量体は所望の樹脂物性に依じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、或いは2種又はそれ以上組合わせて使用することができる。

上記の水酸基含有アクリル系モノマーとラジカル重合性不飽和モノマーの共重合は、それ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法で行うことができる。重合は一般に、上記2種またはそれ以上のモノマー成分を適当な溶媒中で重合触媒の存在下に、通常40～170℃の反応温度において、4～10時間反応させることにより行なうことができる。

また、重合触媒としては、例えばアゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、ジアゾ化合物、レッドックス系等の通常のラジカル重合用の開始剤を使用することができる。

かくして得られるアクリルポリオールガラス転移点(T_g点)は、通常の自動車の補修用塗料にも用いることを考慮して30～100℃の範囲のものを使用することが望ましい。ここでアクリルポリオールのT_g点は、各ホモポリマーのT_g点(℃)より下記の式で計算したものである。主なホモポリマーのT_g点は、Polymer Handbook (2nd Edition) (A Wiley Interscience社刊に掲載されている。)

$$T_g(^\circ\text{C}) = \frac{1}{\frac{WA}{T_gA+273} + \frac{WB}{T_gB+273} + \dots} - 273$$

WA, WB …… : アクリルポリオール中のモノマー
A, モノマーB ……の重量%

T_gA, T_gB …… : モノマーA, モノマーBの各ホモポリマーのT_g点(℃)

Polymer HandbookにホモポリマーのT_g点を与えられていないモノマーを用いた場合のアクリルポリオールのT_g点は、ディラトメトリー法により実測して得られる。

また本発明のブレポリマー法と組合わせるアクリルポリオールは、樹脂基準で水酸基価が10～150 (mgKOH/g)のものが望ましい。樹脂基準で水酸基価が10より低いポリオールは、塗膜中の架橋密度が小さく耐溶剤性等に好ましくない影響がある。また水酸基価が150より大きいポリオールを用いると塗膜の伸展性に好ましくない影響を与える。

なお水酸基価は JIS K-1557 の 6.4 に準じて測

定した値である。

市販のアクリルポリオールとしては、アクリディクA-801、アクリディクA-802 (大日本インキ化学株式会社名)、ヒタロイド300B、ヒタロイド3083 (日立化成株式会社名) コータックスLR-601、コータックスLR-603 (東レ株式会社名) 等がある。

本発明のブレポリマーと前述のアクリルポリオールと配合することにより伸展性にすぐれた塗膜が得られる。主剤と硬化剤の混合比は、NCO/0H当量比が0.5～2.0が好ましい。すなわちNCO/0H当量比が0.5未満の場合は耐候性や耐溶剤性の点において好ましくない結果を与え、一方、2.0を超えると乾燥性において満足しうる結果が得られない場合がある。また必要に応じてトリエチルアミン、テトラ(2-エチルヘキシル)チクネート、ジラウリル酸ジ-n-ブチルスズ等の硬化促進触媒を加えることができる。

(発明の効果)

本発明で得られるブレポリマー、すなわち脂肪族または脂環族ジイソシアネートと特定の数平均

分子量をもつポリカプロラクトンポリオールとを NCO/OR 当量比 5~40 で反応させ、さらに未反応ジイソシアネートを除去して得られたプレポリマーは、室温 (25℃) で液状であり透明性が良い。また長期間の貯蔵に安定な、毒性、刺激性のない 2 官能及び/又は 3 官能の末端 NCO を有するタイプのものである。このプレポリマーは弾性を要求されるプラスチックなどのポリウレタン塗料用として、あるいは、コンクリートのクラック、ヒビ割れなどに追従できる伸展性のある建築外装材用ポリウレタン塗料用途など幅広い分野に応用可能なものである。

また本発明で得られたプレポリマーを硬化剤として用い自動車外板 (鋼材) に用いられるアクリルポリオールを主剤として用いると驚くべきことに、ポリカプロラクトンポリオールを第 3 成分として添加する場合にくらべて顕著に高い伸度を示すことが明らかになった。

また本発明のプレポリマーを用いると自動車外板 (鋼板) とプラスチック部品 (プラスチックバ

ンパー) の補修を同時に行う際に共通の主剤で塗装が行える簡単さがある。また従来プラスチック部品の塗装に用いられている自動車外板用の主剤/硬化剤の組合せの塗料系に第 3 成分を所定量追加配分する方法では、適正な NCO/OR 当量比を維持するために主剤/硬化剤の比を変更しなければならないことや配合ミスによる塗膜物性の影響が大きい、本発明のプレポリマーを硬化剤に使用すれば、このような欠点のない 2 液系で弾展性を有する塗膜が得られるので作業面で大きな利点を有する。

また本発明の塗料組成物による塗膜は透明性がよく、かつ -30℃ という低温での耐屈曲性、耐衝撃性に優れており、自動車バンパー用途に代表される樹脂製部品の塗装に適している。これらの特徴は本発明の請求範囲である特定の数平均分子量のポリカプロラクトンポリオールとジイソシアネートから合成したプレポリマーではじめて実現されるものである。

以下実施例によりさらに詳しく本発明の説明を

行うが、これらによって本発明を限定するものではない。

実施例 1 (合成)

温度計、冷却器、攪拌器付の 2 リットルフラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 792.4g (9.43 当量) とポリカプロラクトンポリオール「ブラクセル 305」(ダイセル化学工業 (製)、商品名、数平均分子量 550、水酸基価 305mg KOH/g) 115.3g (0.63 当量) とを仕込み、攪拌下 100℃ で 1 時間反応させた。

かくして得られた反応液を 160℃、0.2mmHg で薄膜蒸留し、未反応の HMDI を除去した。缶底液として、NCO 濃度 11.7 重量% (理論値 12.0 重量%)、25℃ における粘度が 4800cp、ガスクロマトグラフィーにより分析した遊離 HMDI モモノーが 0.2 重量% の淡黄色透明なポリイソシアネートプレポリマー 209.9g を得た。

実施例 2~7、比較例 1~4 (合成)

数平均分子量の異なる各種ポリカプロラクトンポリオール (注 1) とヘキサメチレンジイソシア

ネート (HMDI) を第 1 表に示す配合で反応させた。得られたプレポリマーの性状を同表に示した。数平均分子量 1500 を超えるポリカプロラクトンポリオールを用いて合成したプレポリマーは、NCO% も低く高粘度となっている。なお実施例 6 及び実施例 7 は、2 種類のポリカプロラクトンポリオールの等重量混合物を第 2 表に示す配合で反応させたものである。また比較例 3 及び比較例 4 は、薄膜蒸留による未反応 HMDI の除去が困難であったので、n-ヘキサン抽出法により未反応 HMDI を除去した。

(注 1) ダイセル化学工業 (製)、商品名ブラクセル

以下余白

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
使用 ブ ラ ク セ ル	3)	305	308	312AL	205	212AL	305	305	303	330AL	220	240
	官 能 基 数	3	3	3	2	2	205 2.5	312AL 3	3	3	2	2
	数平均分子量	550	850	1250	550	1250	550	760	350	3000	2000	4000
	水酸基価 mgKOH/g	305	195	137	205	90	255	231	540	69	55	28
NCO/OH (当量比)		15.0	15.2	14.7	16.8	14.9	15.0	15.0	15.6	12.2	150	15.0
仕 込 量	HMDI g	792.4	889.4	215.6	300.4	159.1	631.1	497.2	1512.0	107.6	215.5	116.2
	ブ ラ ク セ ル g	115.3	200	71.3	55.8	78.9	110.0	100.0	120.0	85.4	171.0	184.5
合 成 条 件	反 応 温 度 °C	100	100	120	120	120	100	100	100	120	120	120
	反 応 時 間 min	135	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	薄膜蒸発温度 °C	160	160	160	160	160	160	160	160	160	-	-
	薄膜蒸発圧力 mmHg	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-
ブレポリマー収量 g		209.9	309.8	94.7	86.8	85.2	185.4	161.8	296.2	96.5	188.6	195.1
ブ レ ポ リ マ ー	外 観	透明	透明	透明	少し濁り	少し濁り	透明	透明	少し濁り	透明	固体 m.p.50~52°C	固体 m.p.55~57°C
	遊離HMDIモノマー%	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.0	2.2
	粘 度 cp/25°C	5400	4900	10000	1400	5800	2800	7300	7700	25000	720 ¹⁾	1200 ²⁾
	NCO %	11.5	9.2	7.5	9.9	5.7	10.1	9.0	14.7	4.8	4.7	3.0

- 1) 75%酢酸エチル溶液、 2) 75%酢酸エチル溶液 (測定温度50°C)、
3) ブラクセル (ダイセル化学工業製商品名)

実施例 8 (合成)

温度計、冷却器、攪拌器付の2ℓフラスコに、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 333g (3当量) とポリカプロラクトンポリオール「ブラクセル 305」(ダイセル化学工業製、商品名) 50g (0.27当量) を仕込み、攪拌下 120°C で 2 時間反応させた。

かくして得られた反応液を 180°C、0.2mmHg で薄膜蒸留して IPDI モノマーを除去した。得られたブレポリマー 101g を酢酸エチルと混合し固形分 75 重量% 溶液とした。ブレポリマーの酢酸エチル溶液は、NCO 濃度 7.3 重量% (理論値 7.8 重量%)、25°C における粘度が 280cp、ガスクロマトグラフィーにより分析した遊離 IPDI モノマーが 0.5 重量% の淡黄色透明な液状であった。

実施例 9 (合成)

2ℓフラスコに、ヘキサメレンジイソシアネート (HMDI) を 422.6g (5.03 当量) 仕込んだこと以外は全て実施例 1 と同様に行った。仕込み NCO/OH (当量比) は 8.0 であった。得られたブレポリマ

ーは 212.5g であり NCO 濃度 11.5 重量%、25°C における粘度が 15000cp、HMDI モノマーが 0.1 重量% 以下であった。

実施例 10 (合成)

2ℓフラスコにポリカプロラクトンポリオール「ブラクセル 305」(ダイセル化学工業製、商品名) を 43.2g (0.24 当量) 仕込んだこと以外は全て実施例 1 と同様に行った。仕込み NCO/OH (当量比) は 39.3 であった。得られたブレポリマーは、80.5g あり、NCO 濃度 11.6 重量%、25°C における粘度が、3000cp、HMDI モノマーが 0.1 重量% 以下であった。

応用例 1~9、参考例 1~4 (塗膜試験)

実施例 1~7、9、10、比較例 1~4 で合成したブラクセル系ブレポリマー、希釈溶剤 (酢酸エチル：酢酸ブチル：トルエン：キシレン：酢酸セロソルブ = 20：30：30：15：5 重量%) 及びアクリディック A-801 (大日本インキ化学工業製アクリルポリオール、水酸基価 50mgKOH/g、T_g 点 = 70°C) を第 2 表に示す割合で混合し本発明の塗料組成物を

得た。この塗料組成物を用いて種々の比較試験を行った結果を第3表にまとめた。

本発明の塗料組成物は、第1図に示したようにポリカプロラクトンポリオールを単にブレンドしたものに比較すると破断伸びが著しく優れていることがわかる。また第3表に表したように破断伸び、破断強度、低温屈曲性、低温衝撃性に優れた塗膜が得られた。

以下余白

第 2 表

		応用例1	応用例2	応用例3	応用例4	応用例5	応用例6	応用例7	応用例8	応用例9	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
ブレ ポ リ マ ー	ブタクセル種類	305	308	312AL	205	212AL	305 205	305 312AL	305	305	303	330AL	220	240
	対応合成例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例3
	重 量 g	8.2	10.2	10.0	9.5	13.2	9.3	10.4	8.2	8.1	6.4	13.1	12.0	12.5
希 釈 溶 剤 g		8.2	10.2	10.0	9.5	13.2	9.3	10.4	8.2	8.1	6.4	13.1	12.0	12.5
アクリデイクA-B01g		25.0	25.0	20.0	25.0	20.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	15.0	15.0	10.0
NCO/OH (当量比)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

希釈溶剤組成 酢酸エチル：酢酸ブチル：トルエン：キシレン：酢酸セロソルブ＝20：30：30：15：5

(重量%)

表 3

	応用例1	応用例2	応用例3	応用例4	応用例5	応用例6	応用例7	応用例8	応用例9	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
ブ ラ ク セ ル 結 晶	305	308	312AL	205	212AL	205, 305	305, 212AL	305	305	303	330AL	220	240
アクリルポリオールとの相溶性1)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	やや不良	やや不良	不良
塗 膜 外 観 2)	透明	透明	やや白濁	やや白濁	透明	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	白濁	白濁
可 使 時 間 t_r 3)	32~48	32~48	29~41	51	53~65	32~48	32~48	32~48	32~48	32~48	66~73	748	748
鉛筆硬度20℃×7日 4)	2B	2B	8B	8B	3B	3B	2B	2B	2B	B	<6B	<6B	<6B
破 断 伸 度 % 5)	△	○	○	○	○	○	○	△	△	×	○	△	△
破 断 強 度 T_g /cd 5)	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	×	×	×
低 温 屈 曲 性 8)	△	△	○	○	○	△	○	△	○	×	△	△	×
低 温 衝 撃 性 7)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×
光 沢 保 持 率 8)	△	△	△	○	△	○	△	△	△	○	×	×	×

破 断 伸 度	破 断 強 度	光 沢 保 持 率	低 温 屈 曲 性・衝 撃 性
○ >50%	○ >200kg/cd	○ >80%	○ 良 好
△ 10~50%	△ 100~200kg/cd	△ 50~80%	△ 良 い
× <10%	× <100kg/cd	× <50%	× クラック発生

- 1) アクリルポリオールとの相溶性 …… 肉眼による。
 2) 塗膜外観 (クリアー塗膜、膜厚50μ) …… 肉眼による。
 3) 可使時間 …… 20℃、65%RHでのゲル化時間。
 4) 鉛筆硬度 …… JIS K5400 6.14に準ずる。(基材・鋼板)
 5) 破断伸度、強度 …… JIS K6301 に準ずる。
 6) 低温屈曲性 …… 1/4インチ マンドレル (-30℃) JIS K5400 6.16 (基材・市販自動車バンパー、厚み3mm)
 7) 低温衝撃性 …… デュポン式 (-30℃) 1/4インチ×500g×500mm (基材・市販自動車バンパー、厚み3mm)
 8) 光沢保持率 …… サンシャイン ウェザオメーター 温度63±3℃、降雨12分/60分で1300RH、露露後 JIS Z8741に準じて測定。

応用例10 (塗膜試験)

実施例8で合成したIPDIとブラクセル 305系のプレポリマーの75%酢酸エチル溶液10g、希釈溶剤(第2表と同じ組成、以下同じ)5g、アクリダイクA-801 19.5gを混合し、NCO/OH=1.0(当量比)の塗料組成物を得た。この塗料組成物を用いて種々の比較試験を行った結果を第4表にまとめた。

応用例11 (塗膜試験)

実施例1で合成したブラクセル 305プレポリマー 12.3g、希釈溶剤 12.9gを用いた以外は応用例1と同様にして、NCO/OH=1.5(当量比)の塗料組成物を得た。この塗料組成物を用いて種々の比較試験を行った結果を第4表にまとめた。

応用例12 (塗膜試験)

実施例1で合成したブラクセル 305プレポリマー 5.7g、希釈溶剤5.7gを用いた以外は応用例1と同様にして、NCO/OH=0.7(当量比)の塗料組成物を得た。この塗料組成物を用いて種々の比較試験を行った結果を第4表にまとめた。

応用例13 (塗膜試験)

実施例1で合成したプレポリマー8.2g、希釈溶剤8.2g、アクリダイクA-804.31.2g(大日本インキ化学純製アクリルポリオール商品名、水酸基価40mgKOH/g、 T_g 点52℃)を混合しNCO/OH=1.0(当量比)の塗料組成物を得た。この組成物を用いて種々の比較試験を行った結果を第4表にまとめた。

応用例14 (塗膜試験)

実施例1で合成したプレポリマー4.1g、希釈溶剤4.1g、アクリダイクA-807.25g(大日本インキ純製アクリルポリオール商品名、水酸基価25mgKOH/g、 T_g 点85℃)を混合しNCO/OH=1.0(当量比)の塗料組成物を得た。この塗料組成物を用いて種々の比較試験を行った結果を第4表にまとめた。

測定法はJIS K 6301に準じた。

I 群

表1に示したプレポリマー（硬化剤）とアクリルポリオール（アクリデイクA-801、大日本イソキ化学工業製アクリルポリオール、商品名）（主剤）から $NCO/OR=1.0$ （当量比）で作成した塗膜

A-実施例4（ブラクセル 205）

B-実施例3（ブラクセル 312AL）

C-実施例5（ブラクセル 212AL）

D-実施例2（ブラクセル 220AL）

II 群

ヘキサメチレンジイソシアネート水アダクト（デュラネート90CX、旭化成工業製、商品名）（硬化剤）アクリルポリオール（アクリデイクA-801）（主剤）、ポリカプロラクトンポリオール（ブラクセル、ダイセル化学工業製、商品名）（添加剤）から $NCO/OR=1.0$ （当量比）で作成した塗膜。なおブラクセルの添加量は、塗膜中のブラクセル重量がI群、II群で同一になるようにした。

第 4 表

	応用例10	応用例11	応用例12	応用例13	応用例14
ブラクセル種類	305	305	305	305	305
ジイソシアネート種類	IPDI	HMDI	HMDI	HMDI	HMDI
アクリルポリオール	A-801	A-801	A-801	A-804	A-807
NCO/OR 当量比	1.0	1.5	0.7	1.0	1.0
アクリルポリオールとの相溶性	良好	良好	良好	良好	良好
塗膜外観	透明	透明	透明	透明	透明
可仕時間 Hr	32~46	58~65	29~41	51	32~46
鉛筆硬度20℃×7日	B	3B	B	3B	2B
破断伸度 %	△	○	△	△	○
破断強度 Kg/cm^2	○	○	○	○	○
低溫屈曲性	△	○	△	△	○
低溫衝撃性	○	○	○	○	○
光沢保持率	○	○	○	○	△

測定法は第3表と同一

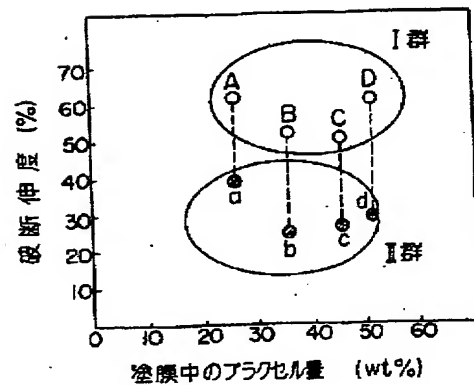
- a-ブラクセル 205 添加
b-ブラクセル 312AL 添加
c-ブラクセル 212AL 添加
d-ブラクセル 330AL 添加

4. 図面の簡単な説明

第1図は、破断伸度と塗膜中のブラクセル量との関係図である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

第1図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手 続 補 正 書

昭和61年10月17日

昭和59年特許願第149568号(特開昭61-28518号, 昭和61年2月8日発行 公開特許公報61-286号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

特許庁長官 黒田 明雄 殿

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08G 18/42 C09D 3/72	CHQ	7019-4] 6516-4]

1. 事件の表示 昭和59年特許願第149568号

2. 発明の名称

伸展性を有するポリウレタン塗料用プレポリマーの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 世 古 真 臣



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁第19行目「提出」を「開示」に訂正する。
- (2) 明細書第4頁第12行目「シアスレート体など」を「シアスレートアダクトなど」に訂正する。
- (3) 明細書第10頁第18行目「カプロラクトン」を「ポリカプロラクトン」に訂正する。
- (4) 明細書第13頁第5行目から第18頁第1行目まで「すなわち、……測定した値である。」を削除する。
- (5) 明細書第21頁第15行目～第16行目「0.2重量%」を「0.1重量%以下」に訂正する。
- (6) 明細書第25頁第19行目「mg KOH/g Tg点」を「mg KOH/g・Tg点」に訂正する。
- (7) 明細書第28頁第3表を別紙のように訂正する。

以 上

第 3 表

	応用例 1	応用例 2	応用例 3	応用例 4	応用例 5	応用例 6	応用例 7	応用例 8	応用例 9	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
ブラクセル種類	305	308	312AL	205	212AL	205, 305	305, 212AL	305	305	303	330AL	220	240
アクリルポリオールとの相溶性 1)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	やや不良	やや不良	不良
塗膜外観 2)	透明	透明	やや白濁	やや白濁	透明	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	白濁	白濁
可使用時間 hr 3)	32~46	32~46	23~41	51	53~65	32~46	32~46	32~46	32~46	32~46	66~75	>48	>48
鉛筆硬度 20℃×7日 4)	2B	2B	3B	5B	3B	3B	2B	2B	2B	B	<6B	<6B	<6B
破断伸度 % 5)	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	○	△	△
破断強度 kg/cm ² 5)	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	×	×	×
低温屈曲性 6)	△	△	○	○	○	△	○	△	○	×	△	△	×
低温衝撃性 7)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△	×
光沢保持率 8)	△	△	△	○	△	○	△	△	△	○	×	×	×

破断伸度	破断強度	光沢保持率	低温屈曲性・衝撃性
○ >50%	○ >200kg/cm ²	○ >80%	○ 良好
△ 10~50%	△ 100~200kg/cm ²	△ 50~80%	△ 良い
× <10%	× <100kg/cm ²	× <50%	× クラック発生

- 1) アクリルポリオールとの相溶性 …… 肉眼による。
- 2) 塗膜外観 (クリアー塗膜、200μ) …… 肉眼による。
- 3) 可使用時間 …… 20℃、65RH%でのゲル化時間
- 4) 鉛筆硬度 …… JIS K5400 6.14に準ずる。(基材・鋼板)
- 5) 破断伸度、強度 …… JIS K5301に準ずる。
- 6) 低温屈曲性 …… 1/2インチ マンドレル (-30℃) JIS K5400 6.16 (基材・市販自動車バンパー、厚み3mm)
- 7) 低温衝撃性 …… デュポン式 (-30℃) 1/2インチ×500g×500mm (基材・市販自動車バンパー、厚み3mm)
- 8) 光沢保持率 …… サンシャイン ウエザオメーター 温度63±3℃、降雨12分/60分で1300hr、暴露後 JIS Z8741に準じて判定。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.